



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 228 278**

⑫ Número de solicitud: 200302334

⑬ Int. Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **29.09.2003**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2005**

Fecha de la concesión: **25.04.2006**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.06.2006**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.06.2006

⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia.
CTT-Edif. I1 y I2-Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)**

⑳ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;
Sabater Picot, María José y
Valencia Valencia, Susana**

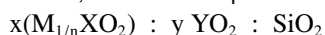
㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica (zeolita ITQ-28).**

㉓ Resumen:

Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica (Zeolita ITQ-28).

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica (ITQ-28) que tiene, en estado calcinado, la fórmula empírica



en la que

M es H⁺ o al menos un catión inorgánico de carga +n

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, preferentemente Al, Ga, B, Fe y Cr;

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si, preferentemente Ge, Ti, Sn y V;

x tiene un valor inferior a 0,2, preferentemente inferior a 0,1,

y tiene un valor menor de 0,1, preferentemente menor de 0,05, y

con un difractograma de rayos X característico, al método de preparación y a la utilización del material en procesos de transformación de compuestos orgánicos.

ES 2 228 278 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

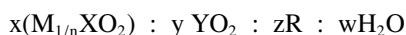
Material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica (Zeolita ITQ-28).

5 Campo de la técnica

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de naturaleza zeolítica, útiles como catalizadores o componentes de catalizadores para procesos de transformación de compuestos orgánicos.

10 Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos formados por una red de tetraedros TO_4 que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Son de composición variable, y T representa generalmente átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ge, Ti, Al, B, Ga,... Cuando alguno de los átomos T tiene un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque mediante tratamientos postsíntesis se puede variar la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

La estructura cristalina de cada zeolita, con un sistema de canales y cavidades específico, da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico, lo que permite diferenciarlas entre sí.

Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

La movilización de las especies precursoras durante la síntesis de zeolitas se puede llevar a cabo en presencia de grupos hidroxilo y medio básico, que puede introducirse como hidróxido del mismo ADE; como por ejemplo hidróxido de tetrapropilamonio en el caso de la zeolita ZSM-5. También los iones fluoruro pueden actuar como agentes movilizantes en síntesis de zeolitas, por ejemplo en la patente EP-A-337479 se describe el uso de I-IF en H_2O a bajo pH como agente movilizante de la sílice para la síntesis de zeolita ZSM-5.

Descripción de la invención

En la presente invención se presenta un nuevo material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, identificado como "zeolita ITQ-28", y su método de preparación. Este material, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar tiene un patrón de difracción de rayos X que es diferente al de otros materiales zeolíticos conocidos y, por tanto, es característico de este material.

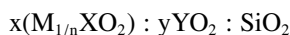
El patrón de difracción de rayos X del material ITQ-28 tal y como se sintetiza se ha obtenido por el método de polvo utilizando una rendija de divergencia fija y empleando la radiación $K\alpha$ del Cu. Este diagrama se caracteriza por contener, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones más intensas que se muestran en la Tabla I, siendo I_0 la intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100. Las intensidades relativas se han expresado en los siguientes términos: m= intensidad media (entre 20 y 40%); f= intensidad fuerte (entre 40 y 60%) y mf= intensidad muy fuerte (entre 60 y 100%).

ES 2 228 278 B1

TABLA I

2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
9.57	f
14.73	m
19.79	f
20.40	m
21.17	f
21.40	f
21.93	mf
22.96	mf
23.25	m
24.58	m
26.79	m

El material una vez calcinado y en estado anhidro responde, a la fórmula general



donde x posee un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.1; y tiene un valor menor de 0.1, preferentemente menor de 0.05; M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3 (Al, B, Ga, Fe, - Cr) e Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4 distintos de Si, tal como Ge, Ti, Sn o V).

Es posible, sin embargo, en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos Si-OH (silanoles). Estos defectos no han sido incluidos en la fórmula empírica anterior.

En la Tabla II se presenta los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones más intensas del difractograma de rayos X de polvo de la zeolita ITQ-28 tras ser calcinada para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en su interior, donde d= intensidad débil (entre 0 y 20%); m= intensidad media (entre 20 y 40%); f= intensidad fuerte (entre 40 y 60%) y mf= intensidad muy fuerte (entre 60 y 100%).

TABLA II

2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
9.61	mf
9.91	f
14.85	m
19.87	d
20.49	d
21.16	d
21.32	d
21.55	d
22.08	m
23.13	f
24.84	d
26.72	m

Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que, en ciertas condiciones, tales como diferencias en cambios cristalográficos, pueden aparecer como líneas resultas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios cristalográficos pueden incluir pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Así, las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material, así como del grado de

ES 2 228 278 B1

hidratación y del tamaño de cristal. En particular, cuando la red está compuesta exclusivamente por óxidos de silicio y de aluminio, con una relación Si/Al = 19 y se ha sintetizado en presencia de aniones fluoruro usando el catión amonio cuaternario 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno como agente director de estructura, la zeolita ITQ-28 tal y como se sintetiza presenta un patrón de difracción de rayos X como el que se muestra en la Figura 1. Este diagrama se caracteriza por los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) que se presentan en la Tabla III, donde d, m, f y mf tienen el mismo significado que el la tabla II.

TABLA III

	2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
	7.53	d
15	7.96	d
	8.34	d
	8.75	d
	9.57	f
20	9.86	d
	14.58	d
	14.73	m
	15.30	d
25	16.10	d
	17.35	d
	17.53	d
	17.95	d
30	19.24	d
	19.79	f
	20.40	m
	21.17	f
35	21.40	f
	21.93	mf
	22.96	mf
	23.25	m
40	23.67	d
	23.99	d
	24.58	m
	24.90	d
	25.29	d
45	25.79	d
	26.49	d
	26.79	m
	28.06	d
50	29.10	d
	29.41	d
	29.85	d
	30.64	d
55	31.04	d
	31.67	d
	31.90	d
	32.12	d
60	35.13	d
	35.46	d
	35.73	d

El patrón de difracción de rayos X de la anterior muestra de ITQ-28 tras ser calcinada a 580°C para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en su interior se muestra en la Figura 2. Este difractograma se caracteriza por los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0) que se muestran en la Tabla IV, donde d, m, f y mf tienen

ES 2 228 278 B1

los mismos significados que en la Tabla III. La comparación de los difractogramas de rayos X correspondientes a la zeolita ITQ-28 tal y como se sintetiza y en estado calcinado evidencian la gran estabilidad térmica del material.

TABLA IV

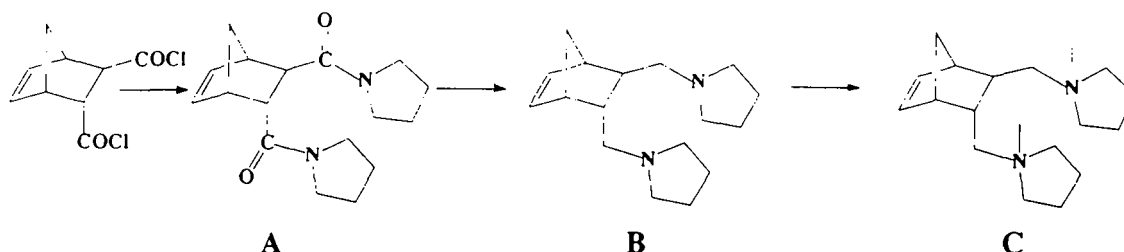
2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I_0)
7.61	d
7.97	d
8.41	d
8.84	d
9.61	mf
9.91	f
13.30	d
13.49	d
14.70	d
14.85	m
15.55	d
16.20	d
18.00	d
19.27	d
19.87	d
20.49	d
20.61	d
21.16	d
21.32	d
21.55	d
22.08	m
23.13	f
23.38	d
24.07	d
24.84	d
25.42	d
25.98	d
26.72	m
27.26	d
28.27	d
29.26	d
29.64	d
29.96	d
30.70	d
31.07	d
32.10	d
35.58	d

La presente invención se refiere también al método de preparación de ITQ-28. Éste se lleva a cabo en presencia de aniones fluoruros como agente movilizante de las especies precursoras y comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 200°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO₂ (cómo, por ejemplo, tetraetilortosilicato, sílice coloidal, sílice amorfa); opcionalmente una fuente de elementos trivalentes como Al, B, Ga, Fe o Cr; uno o varios cationes orgánicos, entre los que se encuentra el 2,3-[bis (N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno; una fuente de iones fluoruro, preferentemente HF; y agua. Los cationes orgánicos se adicionan a la mezcla de reacción en forma de sal (por ejemplo, un haluro) o de hidróxido y, adicionalmente, se puede añadir una fuente de iones alcalinos o alcalinotérreos, en forma de hidróxido o en forma de sal.

Opcionalmente es posible adicionar una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y distintos de Si, preferentemente Ge, Ti, V o Sn. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de

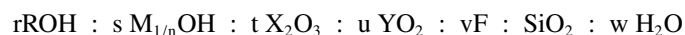
distintas fuentes, y dependiendo de estos pueden variar los tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis en ocasiones puede ser conveniente además introducir en algún momento de la preparación, cristales de ITQ-28 (entre un 0.01 y un 20% en peso respecto del conjunto de óxidos inorgánicos, preferiblemente entre un 0.05 y un 10% en peso) como promotores de la cristalización (sembrado).

El catión orgánico 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno se sintetiza siguiendo el proceso representado en el siguiente esquema.



En este proceso a partir del cloruro de ácido 2,3-(cloruro de dicarbonilo)-trans-5-norborneno y pirrolidina se obtiene la correspondiente diamida (producto A) que posteriormente es transformada en diamina (producto B) y finalmente es cuaternizada para dar lugar al yoduro de 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno (producto C).

La composición de la mezcla de reacción que da lugar a la obtención del material ITQ-28 tiene la siguiente composición en términos de relaciones molares:



donde M es uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al, B, Ga, Fe o Cr; Y es uno o varios elementos tetravalentes distintos de Si, preferentemente Ge, Ti, Sn o V; R es un catión orgánico, preferiblemente 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno; F es una fuente de iones fluoruro, preferiblemente HF, y los valores de r , s , t , u , v y w varían en los rangos

$$r = \text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0, \text{ preferentemente } 0.1-1.0$$

$$s = \text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1.0, \text{ preferentemente } 0-0.2$$

$$t = \text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ preferentemente } 0-0.05$$

$$u = \text{YO}_2/\text{SiO}_2 = 0-0.1, \text{ preferentemente } 0-0.05$$

$$v = \text{F}/\text{SiO}_2 = 0.1-3.0, \text{ preferentemente } 0.1-2.0$$

$$w = \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1-50, \text{ preferentemente } 1-20$$

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido por filtración o centrifugación y se seca. La calcinación posterior a temperaturas superiores a 350°C, preferiblemente entre 400 y 900°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos en el interior de la zeolita y la salida de éstos, dejando libres los canales zeolíticos.

El material producido mediante esta invención puede ser peletizado de acuerdo con técnicas conocidas, y puede ser utilizado como componente de catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos, hidro-craqueo catalítico de hidrocarburos, alquilación de aromáticos con olefinas y en procesos de esterificación, acilación, reacción de anilina con formaldehído en su forma ácida y/o intercambiado con cationes adecuados.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del catión orgánico 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno

A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y agitación magnética se adicionan 5 g (22.82 mmol) de 2,3-(cloruro de dicarbonilo)-trans-5-norborneno. La solución se enfría en baño de hielo y se adiciona gota a gota 30 ml de una solución de piridina conteniendo 17.04 g (240 mmol) de pirrolidina. Una vez completada la adición se deja agitando a 0°C durante 4 h. La piridina se evapora en rotavapor y se añaden 75 ml de HCl 10%

ES 2 228 278 B1

manteniendo la agitación durante 1 h. La solución se extrae 3 veces con diclorometano. El extracto orgánico se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se concentra en rotavapor para obtener el producto A (R: 72%).

5 A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y agitación magnética se adicionan 25 ml de éter seco y 1.06 g (30.25 mmol) de LiAlH_4 . A continuación se añaden 4.36 g de la diamida A disuelta en 50 ml de éter seco gota a gota. Una vez finalizada la adición, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 h. La reacción se enfría en baño de hielo y se añade 1.5 ml de agua seguido de 1.5 ml de NaOH 15%. La mezcla resultante se agita vigorosamente durante 0.5 h filtrándose a continuación para eliminar el sólido. El éter de la fase orgánica se elimina en rotavapor y el residuo se trata con 25 ml de HCl 10%. A continuación se lleva a pH alcalino y se extrae nuevamente con éter. La fase etérea se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se concentra en rotavapor para dar el producto B (R: 85%).

15 A un matraz de fondo redondo se adiciona 3.46 g (13.45 mmol) de la diamina B disuelta en 30 ml de acetato de etilo. A continuación se añade 15.27 g (107.57 mmol) de yoduro de metilo y se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Después de este tiempo se forma el compuesto C como un sólido el cual se recoge por filtración y se lava exhaustivamente con acetato de etilo (R: 96%).

Ejemplo 2

Preparación del dihidróxido de 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno

20 El yoduro de 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno obtenido según el ejemplo 1 se intercambia por hidróxido utilizando una resina de intercambio iónico de acuerdo con el siguiente procedimiento: 14 g (25.74 mmol) de yoduro del catión (producto C) se disuelven en agua. A la disolución obtenida se añade 51.5 g de resina Dowex SBR y se mantiene en agitación hasta el día siguiente. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y obtenemos una disolución de dihidróxido de 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno que se valora con HCl (aq.), utilizando fenolftaleína como indicador, obteniéndose una eficiencia en el intercambio superior al 90%. La disolución final contiene 0.21 equivalentes de hidróxido por 1000 g de disolución.

Ejemplo 3

30 Preparación de zeolita ITQ-28

Se añaden 0.163 g de isopropóxido de Al sobre 3.32 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 39.8 g de una disolución de dihidróxido de 2, 3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno ($\text{R}(\text{OH})_2$) que contiene 0.21 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.33 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

40 $\text{SiO}_2 : 0,025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,26 \text{ R}(\text{OH})_2 : 0,52 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}$.

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 30 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El difractograma de rayos X del sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C se muestra en la Figura 1 y presenta el listado de los picos más característicos que aparece en la Tabla III. La calcinación a 580°C en aire durante 3 horas permite eliminar las especies orgánicas ocluidas. El patrón de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-28 calcinada se muestra en la Figura 2 y presenta el listado de picos más característicos que aparece en la Tabla IV e indica que el material es estable durante este proceso.

50 Ejemplo 4

Preparación de zeolita ITQ-28

55 Se añaden. 0.245 g de isopropóxido de Al sobre 5 g de tetraetilortosilicato (TEOS). A continuación se adicionan 21 g de una disolución de dihidróxido de 2, 3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno ($\text{R}(\text{OH})_2$) que contiene 0.6 equivalentes de hidróxido en 1000 g. Se deja la mezcla evaporando en agitación hasta completa eliminación del etanol procedente de la hidrólisis del TEOS más la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar la composición final que se indica. Finalmente, se añade 0.50 g de una disolución de ácido fluorhídrico (50% de HF en peso). La composición del gel es:

$\text{SiO}_2 : 0,025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,26 \text{ R}(\text{OH})_2 : 0,52 \text{ HF} : 2 \text{ H}_2\text{O}$.

65 La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 175°C durante 20 días en una estufa provista de un sistema de rotación. El sólido obtenido al filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-28.

ES 2 228 278 B1

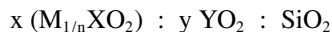
Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa el listado de los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material, tal como se sintetiza, obtenido según el ejemplo 3;

La figura 2 representa el listado de los picos más característicos del patrón de difracción de rayos X del material del ejemplo 3 en estado calcinado.

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica que tiene, en estado calcinado y en ausencia de defectos en su red cristalina manifestados por la presencia de silanoles, la fórmula empírica



en la que

M es H⁺ o al menos un catión inorgánico de carga +n

X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, preferentemente seleccionado entre el grupo consistente de Al, Ga, B, Fe y Cr;

Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 distinto de Si preferentemente seleccionado entre el grupo consistente de Ge, Ti, Sn y V;

caracterizado porque

x tiene un valor inferior a 0,2, preferentemente inferior a 0.1,

y tiene un valor menor de 0,1, preferentemente menor de 0.05, y

y porque el material, tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas

2θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I ₀)
9.57	f
14.73	m
19.79	f
20.40	m
21.17	f
21.40	f
21.93	mf
22.96	mf
23.25	m
24.58	m
26.79	m

donde

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

2. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, en estado calcinado, tiene un patrón de difracción de rayos X con, al menos, los valores de ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I₀)

ES 2 228 278 B1

	2 θ (grados) ± 0.5	Intensidad (I/I ₀)
5	9.61	mf
	9.91	f
	14.85	m
	19.87	d
10	20.49	d
	21.16	d
	21.32	d
	21.55	d
15	22.08	m
	23.13	f
	24.84	d
20	26.72	m

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%,

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%,

f es una intensidad relativa fuerte entre 40 y 60%, y

mf es una intensidad relativa muy fuerte entre 60 y 100%.

3. Un método para sintetizar el material cristalino microporoso de la reivindicación 1 ó 2 en el que una mezcla de reacción que contiene

una fuente de SiO₂,

opcionalmente una fuente de otro u otros elementos tetravalentes Y, preferentemente Ge, Ti, V, Sn,

opcionalmente una fuente de uno o varios elementos trivalentes X, preferentemente Al, B, Ga, Fe, Cr,

opcionalmente una fuente de cationes inorgánicos M de carga +n,

una o varias fuentes de catión orgánico R, preferentemente 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno,

una fuente de iones fluoruro, y

agua,

se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 200°C, hasta conseguir su cristalización, **caracterizado** porque la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares; comprendida entre los rangos

ROH/SiO₂ = 0.01-1.0, preferiblemente 0.1-1.0

M_{1/n}OH/SiO₂ = 0-1.0, preferiblemente 0-0.2

X₂O₃/SiO₂ = 0-0.1, preferiblemente 0-0.05

YO₂/SiO₂ = 0-0.1, preferiblemente 0-0.05

F/SiO₂ = 0.1-3.0, preferiblemente 0.1-2.0

H₂O/SiO₂ = 1-50, preferiblemente 1-20.

ES 2 228 278 B1

4. Un método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el catión orgánico 2,3-[bis(N-metil-N-metilenpirrolidinio)]-trans-5-norborneno es añadido en forma de dihidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferentemente un haluro.

5 5. Un método según la reivindicación 4, **caracterizado** porque a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino, preferentemente con las características del material de una de las reivindicaciones 1 y 2, como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida en el rango 0,01 a 20% en peso con respecto al total de óxidos inorgánicos añadidos, preferentemente 0,05 a 10%.

10 6. Un proceso para convertir alimentaciones formadas por compuestos orgánicos que conllevan la utilización de una forma activa del material de la reivindicación 2 como catalizador.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

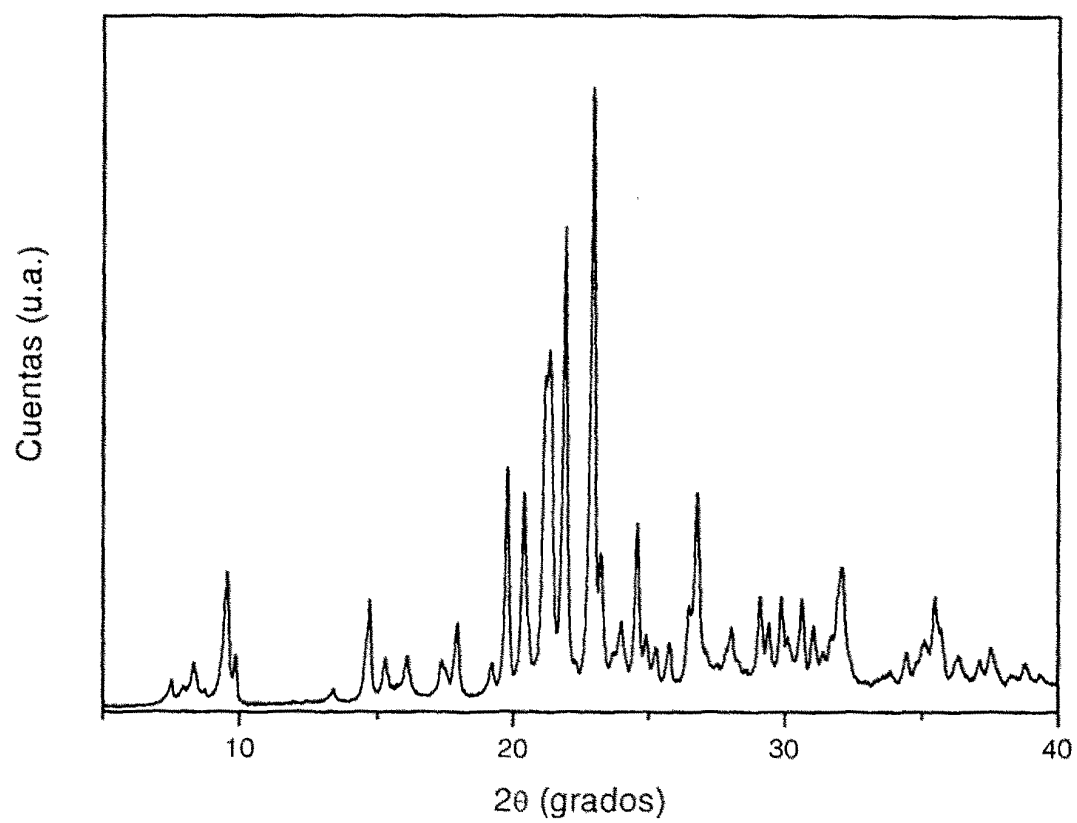


Figura 1

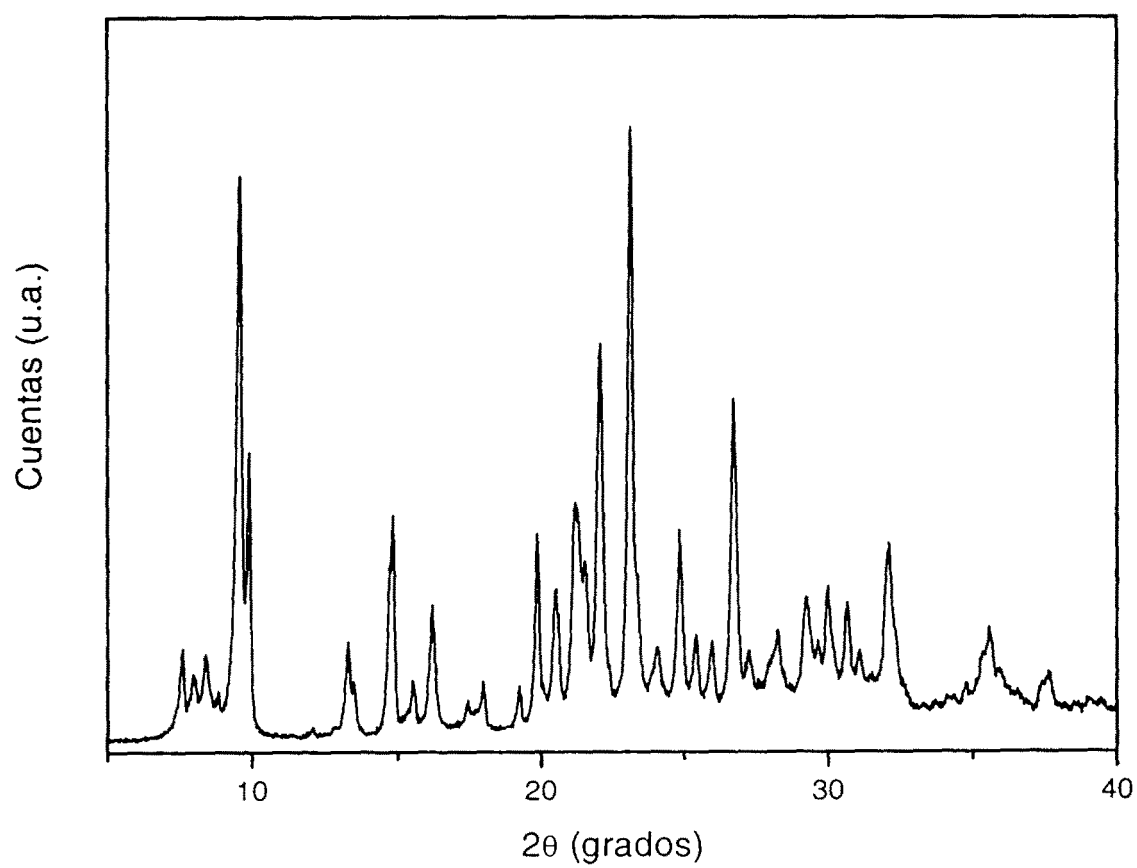


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 228 278

⑫ Nº de solicitud: 200302334

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 29.09.2003

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C01B 39/48, B01J 29/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4544538 A (ZONES) 01.10.1985, todo el documento.	1-21
A	EP 1148027 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS/ UNIVERSIDAD POLITÉCNICA VALENCIA) 24.10.2001, todo el documento.	1-21
A	US 5425933 A (NAKAGAWA) 20.06.1995, todo el documento.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

01.02.2005

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1